

堀部純男先生は、平成4年度第8回海洋化学学術賞（石橋賞）を受賞されました。それを記念致しまして平成5年4月28日に行われました受賞記念講演を基に、この度御寄稿頂きましたので掲載致します。

1. はじめに

私は1964年に、創立されて間もない東京大学海洋研究所に着任して、始めて海洋の研究に着手した。それまでは、安定同位体である重水素(D)の濃縮や重炭素(^{13}C)¹⁾・重酸素(^{18}O)²⁾を熱拡散法で濃縮するかたわら、重水素や重炭素をトレーサーとして化学反応の機作³⁾の研究に携わった。1950年代の後半には、日立製作所製の質量分析計も利用できるようになっていた⁴⁾ので、濃縮された同位体の分析や、重水素の天然存在比の測定は可能となっていた⁴⁾。しかし、重水素の天然存在比の測定精度の向上と、重炭素・重酸素の天然存在比レベルの濃度の測定法の開発には問題があった。

しかし、米国ではすでにシカゴ大学のDr. Ureyのグループによって、同位体比質量分析計が稼働しており、 ^{18}O による古水温の研究⁵⁾や、 ^{13}C による地球化学的研究⁶⁾が活発に行われていた。幸いにして1960年に重水素の天然存在比の標準物質(現在のSMOW)の決定に関して文通のあったスクリップス海洋研究所のDr. Craigの研究室に滞在できることになった。Dr. Craigの研究室では、すでにシカゴ型の同位体比質量分析計が稼働しており、重水素同位体比質量分析計が組立中であった。Dr. Craigの研究室での経験は、帰国後東京大学海洋研究所での重水素質量分析計・同位体比質量分析計の製作に役立ち、1965年および1966年に相次いでそれらを稼働することが出来るようになり、1950年代後半の問題は解決した⁷⁾。

1960年代の前半までに、アメリカを初めとしてフランス・イタリー・ニュージーラ

ンド・オーストラリアなどの研究者によって、天然水中のD、 ^{18}O の挙動の研究や ^{18}O による古水温の研究が活発に行われた⁸⁾。また、Craigの提案したSMOW-scale⁹⁾もひろく採用されるようになって、安定同位体地球化学の基礎は固まった。

地球化学の研究では軽い元素の同位体の天然存在比の絶対値は重要でなく、それらの変化のみが意味を持っている。そこで、未知試料の同位体比は標準試料のそれよりの偏差(δ 、単位は千分率%)で表す。

$$\delta = (R/R_{\text{std}} - 1) \times 1000$$

ここで、R、Rstdはそれぞれ未知試料、標準試料の同位体比である。現在の水素及び酸素の同位体比の標準試料は国際原子力機関(IAEA)から配布される水試料VIENNA-SMOW(V-SMOW)であって、その重水素および重酸素濃度は海水の平均値であるように調整されていて、 $\delta\text{D} = -0.2 \pm 0.2\%$ 、 $\delta^{18}\text{O} = 0.00 \pm 0.02\%$ である。したがって、海水の同位体比はほぼ0である。

2. 海洋の水の循環の研究

地球上の水は蒸発と凝結を繰り返して循環している。海水が蒸発すると、水中に重い分子種が濃縮され¹⁰⁾、水蒸気の凝結によって重い分子種が再び水中に戻る。従って、蒸発と凝縮とが反復された両極地方の陸水中の同位体比は小さくなる。D、 ^{18}O いずれの変化も同じ過程で変化するので、両者の間には一定の関係があると期待される。実際に陸水である河川・湖沼・雨水には、図1に示すように次の関係がある¹¹⁾。

$$\delta\text{D} = 8 \times \delta^{18}\text{O} + 10$$

* 東京大学名誉教授・東海大学教授

海水、特に沿岸水の同位体比はこれらの陸水の影響を受けて変化するが、海域によって異なる同位体比の陸水の影響を受けるので、塩分- $\delta^{18}\text{O}$ の関係は海域によって、異なる変化をするはずである¹²⁾。また、海水が蒸発するときは、水-水蒸気間の同位体平衡によって重い同位体は水の方に濃縮される。また、蒸発の際には動的効果によってさらに重い同位体が水中に濃縮される。蒸発の同位体分離係数 α 、及び蒸発の動的効果の同位体分離係数 α_d は表1に示してある¹⁰⁾。海水が氷結するときは、塩分は氷の氷結量に応じて変化するが、氷結の同位体分離係数 α_f は蒸発に比べると小さい¹³⁾。そこで、海水の同位体比は塩分とは異なる情報を与えるので、同位体比をトレーサーとして海水の動きを知ることができると考えられる。

表1 水の蒸発・氷結の同位体分離係数

蒸発 (平衡)	σ	$= (R_{\text{water}}/R_{\text{vapor}})$	
蒸発 (動的)	σ_d	$= (R_{\text{water}}/R_{\text{vapor}})$	
氷結	σ_f	$= (R_{\text{ice}}/R_{\text{water}})$	
	σ	σ_d	σ_f
水素	1.074	1.09	-
酸素	1.009	1.015	1.0027

まず、外洋の海水の水素同位体の鉛直分布を図2に示してある¹⁴⁾。図2やその後に測定した外洋の δD から、海洋の重水素の値は+8‰~-3‰の範囲である事が分かっており、図1に示した陸水の広い範囲に比べると、極めて狭い範囲にある。北西太平洋深層水とインド洋深層水の δD はよく一致している。また、Redfieldらの南極周極水の値もIAEAの相互検定の結果からは、これらの値とほぼ一致している。

次に19.4°Nの南支那海の100m以浅の表

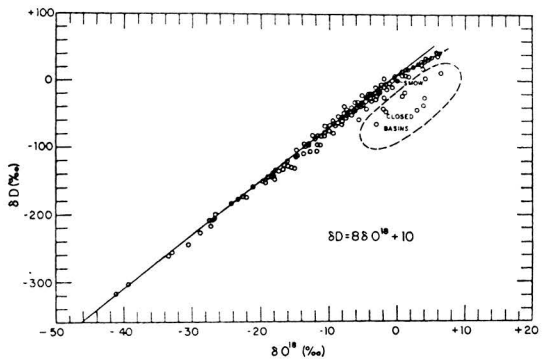


図1 陸水の同位体比。左下の点は南極の水である。右上のSMOWより大きい点は、閉鎖系の湖水の水で、激しい蒸発の動的効果を受けて傾斜がやや小さい。

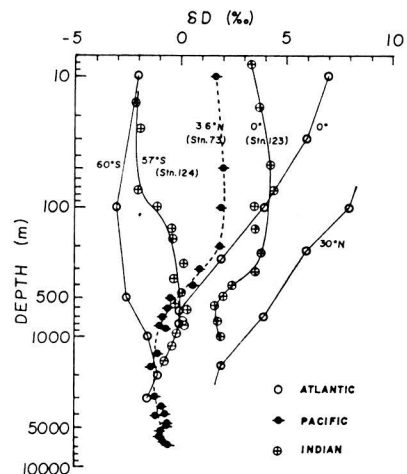


図2 北西太平洋・インド洋の重水素の鉛直分布。大西洋の値はRedfieldsらのFig. 3から求めた。

層水では、図3(a)に示すように、深度ともに増加する塩分に逆比例して δD が減少している。塩分を0まで外挿すると、 $\delta D = -90\%$ が得られる。これは100mまでの表面水が0.7mの雨水や陸水で希釈されたことを示すものである。0.7mの水量はほぼ1年以内の降雨・河川流入量に当たるので、南支那海の表層水は1年以内に完全に上下混合していることが考えられる。

また一方、図3(b)の20°Nのフィリッピ

ン海の 100m 以浅の表層水では、深度の増加とともに塩分の増加し、 δD は減少している。塩分を 0 まで外挿すると、 $\delta D = 6.6$ ‰ が得られる。この海域では、陸水や雨水の影響よりは蒸発の効果が卓越すると考えられ、蒸発によって高くなった塩分と δD とを持つ海水が表層水と混合するのであろう。

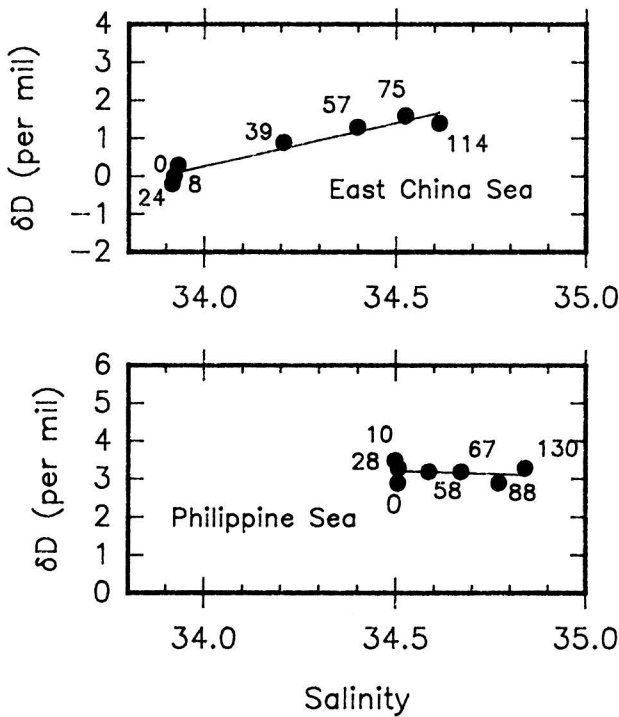


図3 20°Nにおける δD 、塩分、深度の関係

- (a) 南支那海 (19.4°N, 117.1°E)
- (b) フィリピン海 (20.3°N, 124.2°E)

潮岬南方の黒潮流軸を横切る断面での δD を見ると、粒軸付近では 400m の深度までの $\delta D = +4$ ‰ で均一である。塩分は深度 400m で 34.9 ‰ の最大値を示すが、表層では 34.6 ‰ となっている。この塩分=34.9 ‰、 $\delta D = +4$ ‰ の海水は黒潮特有の海水と考えられるが、どのような過程で生成する

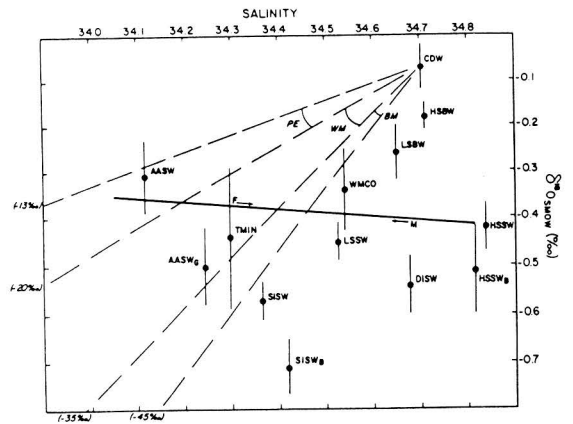


図4 ロス海の水型の塩分と $\delta^{18}O$

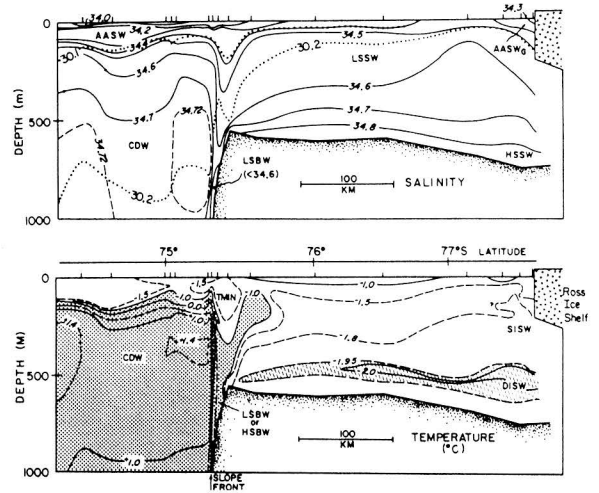


図5 ロス海の塩分・水温・水型の分布 170°W-175°W間の氷棚から陸棚とその北方海域。観測はさらに西方200kmの測線およびビクトリアランド沿岸でも行われた。

かは興味のある問題である。

重酸素も重水素と同様に海水のトレーサーとして用いられた。低緯度・中緯度では、蒸発や凝結が水循環の主な過程であるが、高緯度地方では海水の氷結も重要な過程である。例えば、蒸発によって塩分が 34 ‰ から 35 ‰ へ変化すると、重酸素濃度は 0.26 ‰ (動的蒸発の場合は 0.44 ‰) 増加する。これに反して、氷結による同じ塩分変化に対しては、重酸素濃度の増加は 0.08 ‰

であって、蒸発に比べて小さい。また、同位体濃度がいちじるしく低い南極大陸氷（氷山）は氷山の融解のトレーサーとして役立つ。このように水循環の過程によって、同位体比の変化が異なるので、南極周辺の海洋の水型の決定や、氷結・融解・混合などの過程がどのように起こっているかの解明に役立つ。

Weissら¹⁵⁾はウェッデル海の陸棚の海水はフィルヒナー氷棚からの融解水を含んでいることやその融解速度から南極底層水の生成速度を推測した。

同様の研究はロス海の過程についても行われた¹⁶⁾。海洋観測はJacobsが担当し、重酸素濃度は堀部（東大海洋研）とFairbanks(LDGO)とが分担した。図4には、主な水型である深層水・表層水・陸棚水・氷棚水・底層水のS- $\delta^{18}\text{O}$ 特性が示してある。これらの特性は降雪による希釈、夏季の陸棚水の融解と冬季の陸棚水の凍結などによって変化するが、海水の降雪・融解による希釈量や氷結による濃縮量は塩分の変化から推測できる。また、それらの起源や過程は $\delta^{18}\text{O}$ から分かる。例えば湧昇した深層水(CDW)が氷山の融解の影響を受けて表層水(AASW)が生成するのであれば、氷山の $\delta^{18}\text{O}$ は-35~-45‰の範囲にあるから、AASWは長斜線C-Dの範囲になければならない。しかし、AASWは長斜線A-Bの範囲にあるので、 $\delta^{18}\text{O} = -13\sim -20\text{‰}$ の凝結水（雪）によって希釈されて表層水(AASW)を生じたことになる。また、表層水(AASW)が冬季氷結して陸棚縁辺で海水を生じると、F→に沿って塩分が増加し、 $\delta^{18}\text{O}$ は減少し、TMIN（温度極小表層水）となる。

このようにしてそれぞれの水型の生成を考えると、南極周辺の海域の水の挙動が明らかとなる。ロス海とウェッデル海とは温度、塩分、 $\delta^{18}\text{O}$ の特性はよく似ている。比較的高温及び低温の水が深層と大陸氷との間の大陸棚に進入している。この進入水は大陸氷を溶かす熱量を供給している事は、

ロス海水氷棚直下の水が $\delta^{18}\text{O} = -0.71\text{‰}$ と低いことから分かる。氷棚から300kmの大陸棚先端の斜面での深層水の生成は、低塩分の陸棚水の影響を強く受けている。また、ロス海西部での凍結によって生成する高塩分陸棚水(HSSW)は表層下を高温水(WMCO)が陸棚に進入するのを防ぐようである。

さらに、次のようなことが結論できる。南極周辺の大陸棚の海水・氷・海上への降水・熱・塩分・ $\delta^{18}\text{O}$ の収支から、大陸氷の海洋への流入速度を $1.3 \times 10^3 \text{ km}^3 \text{ yr}^{-1}$ とすれば、海上に浮かんでいる大陸氷の底部の融解速度は 0.4 m yr^{-1} となる。この水量は、底層水中の陸棚水成分の20%を占めることになる。

核実験で大気中に放出された水素の放射性同位体である人工トリチウム ^3H は2000 MCiで、天然の存在量80 MCiよりはるかに多量である。核実験の大部分が北半球の大気中で行われたので、人工トリチウムは水の形で地表に降下し、現在でも北半球の海洋表層の ^3H 濃度は高い。世界の海洋全域にわたって、海洋の化学的研究を行った、

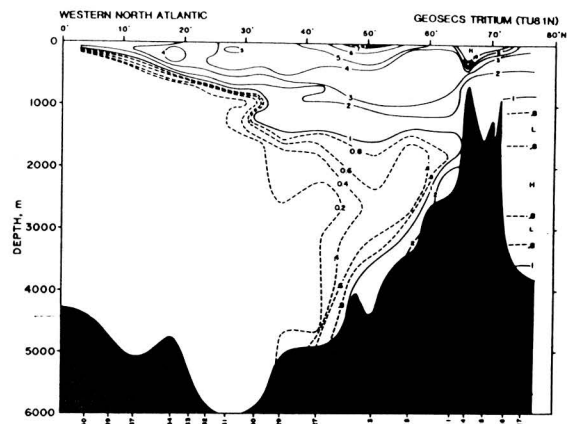


図6 北大西洋西部の ^3H の鉛直断面図
グリーンランド海からアイスランドの西（デンマーク海峡）を通して大西洋西部を赤道に至るまでの断面。 ^3H 濃度は放射壊変による変化を除くため1981年1月に換算したT. U. ($^1\text{H}/^3\text{H}=10^{18}$)で表してある。この記号はTU81Nである。

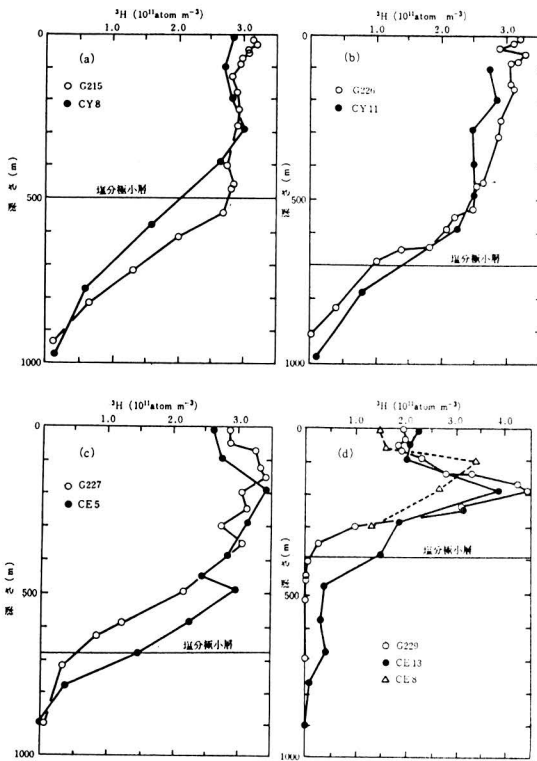


図7 北西太平洋の³Hの鉛直分布と時間変化 ³H濃度はTU81Nをatom m⁻³に換算してある。G215、G226、G227、G229は1973年のGEOSECS、CY8、CY11は1980年、CE5、CE8、CE13は1982年の白鳳丸航海のものである。

GEOSECS計画においては、マイアミ大学のG. Ostlundが³Hの測定を担当し、得られたデータはTritium Laboratory Data Reportとして発表されている。

³Hの海洋における分布を見ると、1000m以浅ではその等濃度線はほぼ等密度線と平行である。このことは、海洋表面からの³Hの深層への移行は等密度線に沿う海水の移行によることを示している。図6は北大西洋西部の³Hの断面図である¹⁷⁾。これを見ると、グリーンランド海の高濃度の³Hを含む海水がデンマーク海峡の浅瀬を越えて大

西洋の深層に流入しているのがよく分かる。

同一地点における³Hの鉛直分布の時間的変化もまた興味深い。東太平洋のカリフォルニア半島沖(28.5°N、121.5~122.2°W)では、1969、1974、1979、1981、1982年の5回測定された。その結果によると200m以浅の表層では、時間とともに次第にTU81Nは減少するが、200m以深の濃度は高くなっていく。

北西太平洋においても、6測点で鉛直分布の時間変化が測定されている¹⁸⁾。図7にはそれらの一部を示してある。

200m以浅の表層では、北ほど同一濃度を示す層の厚さが大きい。これは海水の密度差が小さいために、上下混合が激しいことを反映している。25°N以南では、深度200mで濃度の極大がある。この傾向は12°Nでさらに顕著になる。このような極大を示す層の密度 σ_T は25.0である。

3. 海洋中での溶存酸素

大気中の酸素ガスの同位体比は、水中のそれよりも大きい。この事はすでに1935年に大阪大学の森田氏とノースウェスタン大学のドール教授によって独立に報告され¹⁹⁾一般にはドール効果と呼ばれている。この差は後で示すように、約23%であって、水蒸気と酸素ガスとが同位体平衡にあるときの差よりもはるかに大きい²⁰⁾。

酸素ガスの同位体に関する研究は、我々の研究室では、1960年代の後半から1970年代の前半に重原好次氏を中心として行われた。酸素ガスの同位体比の測定には、試料酸素ガスを炭素と反応させて二酸化炭素として質量分析計で測定する。また、水試料の測定には、試料水と同位体平衡になった二酸化炭素のそれを測定する。そのために測定する二酸化炭素の濃度は、酸素ガスの場合は同一であるが、水試料の場合は分離係数だけ大きくなる。したがって、水と酸素ガスの同位体比を比較する必要がある場

合は、水-二酸化炭素の分離係数 α (25°C) の正確な値が必要である。初めにシカゴ大学で用いられた値 $\alpha = 1.0404$ が一般に用いられてきた。

α のより正確な値を求めるために大気中の酸素ガスから二種類の二酸化炭素を作った。1つは酸素ガスを直接炭素と反応させて作った ($\text{CO}_2(\text{air})$)。他は酸素ガスと水素から水を作り、その水と同位体平衡にある二酸化炭素を作った ($\text{CO}_2(\text{water})$)。この二種類の CO_2 の ^{18}O の濃度比が α であって、

$$\alpha = 1.04139 \pm 0.000013 \quad (25^\circ\text{C})$$

であった。また、北太平洋上の4点及び異なる季節の東京で採取した大気の酸素ガスの同位体比は $-16.88 \pm 0.05\text{‰}$ であった。したがって、大気中の酸素の同位体比は水に比べて、23.82‰ 大きい²¹⁾。なお、IAEA が採用している α の値は 1.04143 である²²⁾。

海水中に溶存している酸素の濃度は、表層では一般にはやや過飽和である。これは、表層水は大気と平衡にあるためであるが、この酸素の中には、光合成によって発生する水起源の酸素ガスも含まれている。この事は特に酸素が著しく過飽和な表面海

水中では、光合成で生成する酸素のために酸素同位体比は大気中のそれよりも小さい場合がある事からも確かめられている。表層混合層以深では酸素は消費されるので減少し、1000m 付近の深層では、酸素濃度は極小となる。さらに深層では、極地方の海水が供給されるので、酸素濃度は再び増加する。このような溶存酸素の同位体比は、酸素濃度の減少とともに増加するが、酸素の消費に関わる機構によって異なるようである。

図8には、北太平洋の 36°N 以北の酸素極小層に近いほぼ同一密度の海水中の酸素同位体比を示してある。これらの海水はいずれも同一の起源を持つと推定されるものであるので、単位重量あたりに存在する酸素そのものは閉鎖系であると考えられる。この酸素は海水中に存在する有機物（主として微生物による酸化）によって消費されるので、Rayleigh の式によって酸素消費の過程のみかけの同位体分離係数を算出出来る。

初濃度 O_0 、その同位体比 δ_0 である酸素ガスが同位体分離係数 α で消費されて、濃度 O 、同位体比が δ となったとき、それら

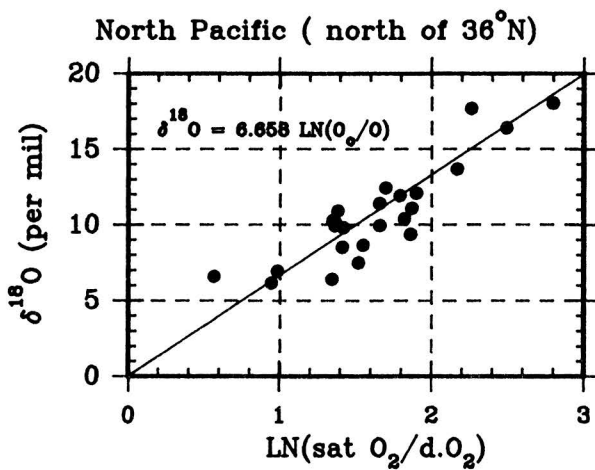


図8 北太平洋の1000m以浅 ($\sigma = 26.9 \sim 27.2$) の溶存酸素濃度と同位体比

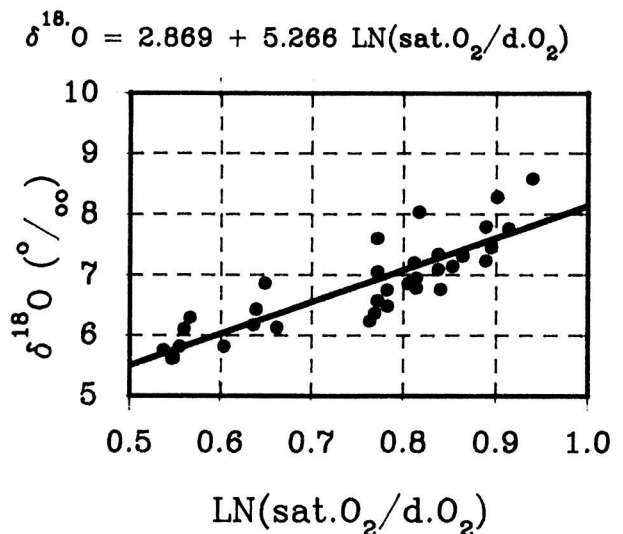


図9 太平洋深層水の酸素同位体比

の関係は良い近似で次式で表される。

$$\delta - \delta_0 = (\alpha - 1) \times \ln (O_p/O)$$

大気酸素の同位体比を基準とすると、 $\delta_0 = 0$ である。したがって、図8の傾斜6.658が $(\alpha - 1) \times 1000$ であるので、酸素の消費反応の同位体分離係数は1.006658となる。

次に太平洋の深層を北上する海水のなかでは、溶存酸素は次第に減少する事が知られている。そこで σ_T が 41.0 ± 0.1 の海水中の酸素の同位体比を調べた。この海水は $54^\circ N \sim 65^\circ S$ の範囲に及んでいて、その深度は2.0km~4.5kmで北に行くに従って深くなっているが、その密度はほぼ等しい。海水はこの等密度面に沿って北上するとともに、酸素濃度は減少し、酸素同位体比は大きくなる。図9には、両者の関係を示してある。また、この傾斜は図8の場合と同様に、酸素の消費の同位体分離係数1.0527を与える。これらの分離係数は酸素に関して閉鎖系を仮定しているの、みかけの分離係数であろう。

Kroopnickらは東太平洋の3測点で1次元拡散移流モデルを用いて、酸素消費の同位体分離係数として1.010を与えている²³⁾。また、数百mより浅い層では、みかけの酸素分離係数のはるかに大きく、1.03以上である事も分かっている。この事は、酸素消費反応の機構が有機物の種類によって異なる事を示唆するものであろう。今後のデータの解析が必要である。

4. 海洋中の物質の鉛直拡散

海水中のウラン濃度はほぼ均一で、 $1.34 \times 10^{-8} M$ である。しかし、ウランの放射壊変で生成する娘核種のトリウムは海水の条件下では不溶性で急速に沈降し堆積物となる。したがって、 ^{230}Th の娘核種の ^{226}Ra は堆積物中に過剰に存在するために、その娘核種の ^{222}Rn もまた堆積中に過剰に存在する。 ^{222}Rn は希ガスであるので、化学的・生物学的過程に関与せず堆積物表面から底層

水中に放出される。また、 ^{222}Rn の半減期は3.825日と短いので、海底直上の海水の鉛直混合の良いトレーサーとなる。

堆積物表面(海底面)から放出された ^{222}Rn が $K \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ のうず拡散係数で鉛直方向に拡散したとすると、海底面からの距離

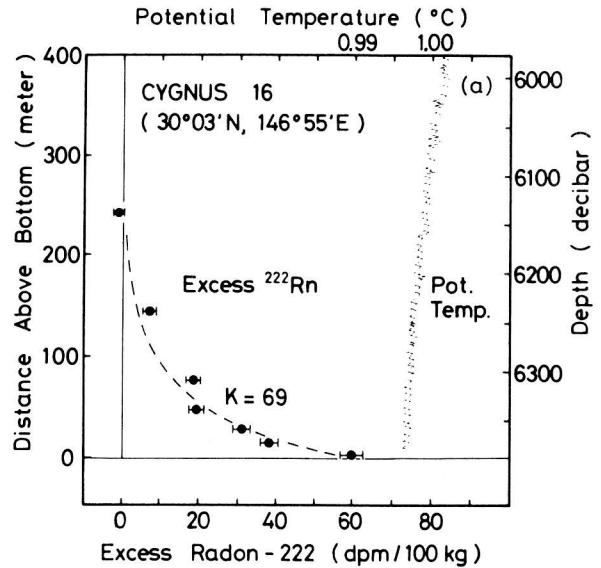


図10 CY16の ^{222}Rn の鉛直分布

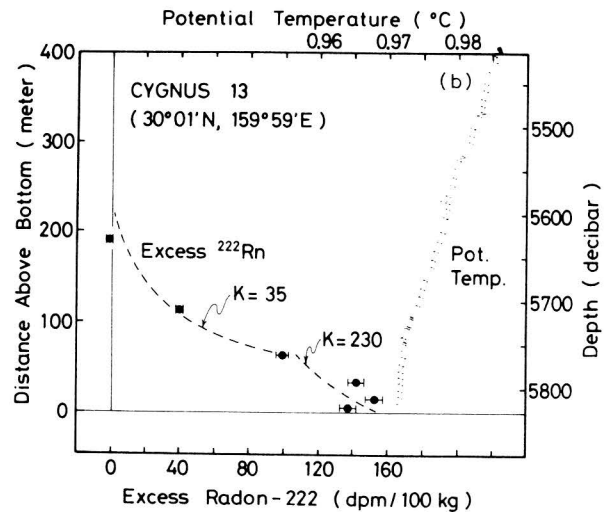


図11 CY13の ^{222}Rn の鉛直分布

z cm における ^{222}Rn の濃度 R は次式で与えられる。

$$R = R^0 \exp(-(\lambda/K)^{1/2}z)$$

ここで、 λ は ^{222}Rn の壊変定数 ($2.097 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) である。この方法での K の測定は GEOSECS においてひろく行われた²⁴⁾。

我々も北西太平洋において、詳細な研究を行った²⁵⁾。平坦な海底地形を持つ観測点 CY16 (30.05° N , 149.92° E) では、図 10 に示すように、 ^{222}Rn の濃度は指数関数的に減少し、またポテンシャル水温も緩やかに低下している。上式から求められるうず拡散係数 K の値は $69 \pm 26 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ である。北西太平洋の同様の海底の状況の9地点のうず拡散係数は $180 \sim 27 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ の範囲にある。

また一方、図 11 に示す測点 CY13 (30.0° N , 160.0° E) では、海底から 80 m までの層では、ポテンシャル温度は一定であり、 ^{222}Rn もほぼ均一である。このことは、鉛直混合の激しい海底境界層が存在していることを意味している。海底境界層の上層では、式(2)によってうず拡散係数を求める事ができる。CY13 では、 $35 \pm 25 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ である。このような海底境界層の存在する地点は、北西太平洋で 14 地点あることが分かっている。海底境界層の上層におけるうず拡散係数の平均値は $7 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であって、海底境界層のない地点のそれらよりは小さい。

さらに、海底に近い方が ^{222}Rn 濃度がより小さく、海底から離れた深さに極大値があらわれる海域があることが分かった。これは、海底近くに ^{222}Rn 濃度の低い海水が水平方向に流入していると考えられる。これを確かめるために、詳細な海底地形が知られている低レベル放射性廃棄物投棄予定海域であった B 海域 (30° N , 147° E) において、平坦な海底面にある測点 (CE25) と、350m の高さの海山上の測点 (CE24) の ^{222}Rn 、ポテンシャル水温の鉛直分布を測定した。CE24 と CE25 の距離はわずかに 8 km である。図12に示してあるように、

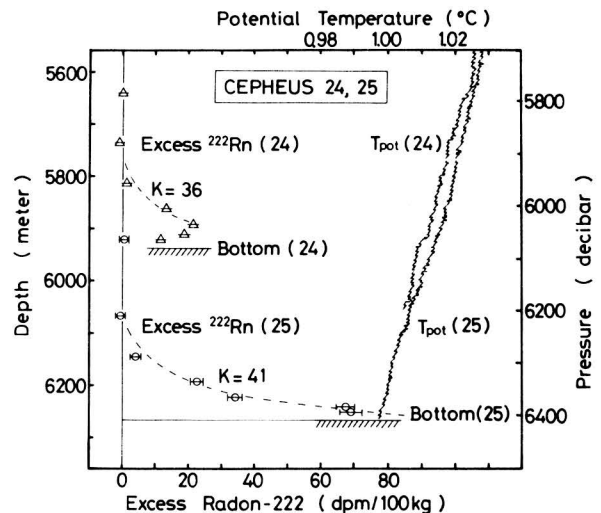
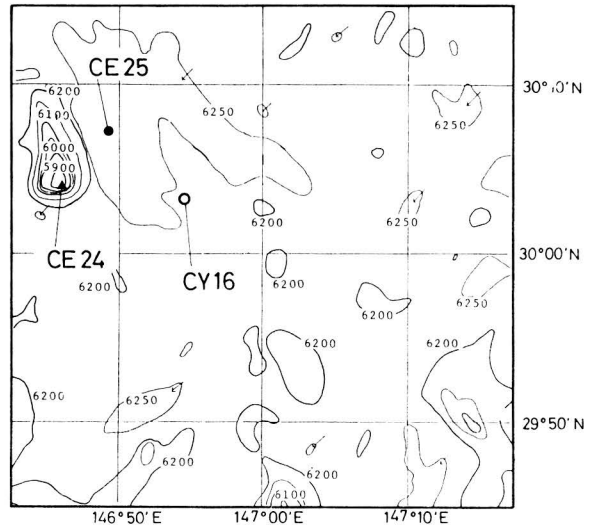


図 1 2 B 海域 (30° N , 147° E を中心とする 100 km^2) の海底地形と ^{222}Rn の鉛直分布

CE25 の ^{222}Rn の分布は図11の CY16 のそれと同じく指数関数的な分布を示しているが、CE24 の分布は海山上より 45m の高さで ^{222}Rn 濃度に極大が認められる。これは海山頂上の海底面に ^{222}Rn 濃度の小さい水が供給されたことを示している。

CE24 と CE25 のポテンシャル水温を同一深度で比較すると、海山上の CE24 の方が低温である。特に海山の海底面付近はより低温でかつ不規則に変化している。この事

は海山周辺のより深い低温の海水の流入の影響と考えると、 ^{222}Rn 濃度の低いことも説明できる。

このように ^{222}Rn の分布から、底層におけるうず拡散係数は数十 cm^2s^{-1} 程度と大きいことが分かった。また、海底直上の海底境界層にはかなりの早さの流れがあることが推測されたが、この事は実測の測流結果や写真撮影の映像ともよく一致する。しかし、流速の時間的変動から予想されるように、 ^{222}Rn の鉛直分布も変動すると考えられている。

トリウムは海水中では不安定で、容易に粒子状物質となって海底に沈降する。そのために、いずれのトリウム同位体の海水中の濃度も極めて小さい。親核種である ^{232}Th の鉛直分布を見ると、海底に向かってその濃度が増大している。このことは、海底付近に供給源があることを示唆している²⁶⁾。 ^{230}Th も同様に深度とともに濃度が増加している²⁷⁾。そこで、それぞれの同位体の濃度が海底付近では溶出と上向きの拡散によって一定に保たれ、海底から 2km の深さでは、粒子状物質との間で平衡が保たれているとして、可逆スキヤピングモデルを用いてそれらの濃度分布を求めることができる。うず拡散係数 $K = 30\sim 50 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ とすると、いずれの場合にも最もよく実測の分布と一致する。トリウムで得られたうず拡散係数は、ラドンについて得られた値とも一致している。このようにして得られたうず拡散係数は、物質の流量の尺度であるが、等密度線に沿う物質の輸送も含まれているであろうから、必ずしも鉛直方向にのみ輸送されたことを意味するものではないであろう。しかし、海洋全体として物質が鉛直方向に輸送された尺度として取り扱えるので、海洋における上下方向の混合はかなり激しいことが分かる。

5. おわりに

海洋の研究は本質的に学際的であるため

に、異なる専門分野の研究者との共同研究が必要である。海洋の研究を始めてからは研究室でも研究船上でも、国内はもちろん外国の多くの化学研究者や他の分野の研究者のご協力を受けました。特に、藤永太郎先生にはおりにふれてご教示を賜りました。また、船長をはじめ乗組員のかたがたには献身的に働いて頂きました。改めて感謝したいと思います。さらに、船上での作業で何等の事故もなかった事はこの上もない喜びであります。

参考文献

- 1) 堀部純男、メタンの熱拡散による重炭素の分離 (第3報)。日化誌、80, 1206 (1959).
- 2) Y. Horibe, Separation of oxygen isotopes with thermal diffusion columns of concentric cylinder type. *Isotope and radiation*, 2, 25 (1959).
- 3) S. Fukushima, Y. Horibe, and T. Titani, A study on the mechanism of the catalytic action of manganese dioxide on the decomposition of potassium chlorate by use of heavy oxygen as an isotopic tracer. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 245 (1952).
千谷利三、堀部純男、小早川美津子、重パラジメチルベンゼンを溶媒とするスチレンのラジカル重合、高分子化学、10, 40 (1958).
- 4) 鹿又一郎、堀部純男、津山斉、重水用質量分析計による重水素濃度の測定、アイソトープ研究利用総覧、172 (1956).
Y. Horobe, and M. Kobayakawa, Deuterium content of U.S. National Bureau of Standards isotope reference samples. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 33, 116 (1959).
Y. Horibe, and M. Kobayakawa, Deuterium abundance of natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 20, 273

- (1960).
- 5) S. Epstein, R. Buchsbaum, H. A. Lowenstam, and H. C. Urey, Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Bill. Geol. Soc. Am.*, **64**, 1315 (1953).
 - 6) H. Craig, The geochemistry of the stable carbon isotopes, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **3**, 53 (1953).
 - 7) 堀部純男、軽元素の同位体比測定法、質量分析、**14**, 113 (1966).
 - 8) E. Togiorgi ed., *Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures*, Spoleto Conference in Nuclear Geology, pp. 337, 1965.
 - 9) H. Craig, Standards for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science*, **133**, 1833 (1961).
 - 10) H. Craig, L. I. Gordon, and Y. Horibe, Isotopic exchange effects in evaporation of water. *J. Geophys. Res.*, **68**, 5079 (1963).
 - 11) H. Craig, Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, **133**, 1702 (1961).
 - 12) A. C. Redfield, and I. Friedman, Factors affecting the distribution of deuterium in the ocean. *Symposium of Marine Geochemistry*, Univ. of Rhode Island, Occasional Pub, No. 3-1965, 149 (1965).
 - 13) H. Craig, and B. Hom, Relationship of deuterium, oxygen 18, and chlorinity in the formation of sea ice, *EOS Trans. AGU*, **49**, 217 (1968).
 - 14) Y. Horibe, and N. Ogura, Deuterium content as a parameter of water mass in the ocean. *J. Geophys. Res.*, **73**, 1239 (1968).
 - 15) R. F. Weiss, H. G. Ostlund, and H. Craig, Geochemical studies of the Weddell Sea, *Deep-Sea Res.*, **26**, 1093 (1979).
 - 16) S. S. Jacobs, R. C. Fairbanks, and Y. Horibe, Origin and evolution of water masses near the Antarctic continental margin: Evidence from $H_2^{18}O/H_2^{16}O$ ratio in sea water. *Antarctic Research Series* **43**, 553, American Geophysical Union. (1985).
 - 17) H. G. Ostlund, Tritium and radiocarbon. TTO Western North Atlantic section and Geosecs re-occupation. Tritium Laboratory Data Release 83-07, (1983).
 - 18) 堀部純男ほか、化学トレーサーからみた海水混合。梶浦欣二郎編、海洋の動態。恒星社厚生閣、**9** (1985).
 - 19) N. Morita, The increased density of air oxygen relative to water oxygen. *J. Chem. Soc. Japan*, **56**, 1291 (1935). M. Dole, The relative atomic weight of oxygen in water and air. *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2731 (1935).
 - 20) H. C. Urey, Thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc.*, 1947, 562-81.
 - 21) Y. Horibe, K. Shigehara, and Y. Takakuwa, Isotope separation factor of carbon dioxide-water system and isotopic composition of atmospheric oxygen. *J. Geophys. Res.*, **78**, 2625 (1973).
 - 22) R. Gonfiantini, Advisory group meeting on stable isotope reference samples for geochemical and hydrological investigations. IAEA Vienna (1984).
 - 23) P. Kroopnick, and H. Craig, Oxygen isotope fractionation in dissolved oxygen in the deep sea. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **32**, 375 (1976).
 - 24) H. Craig, and Y. C. Chung, Excessradon and temperature profiles from the eastern equatorial Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **14**, 249 (1972). J. L. Sarmiento, H. W. Feely, W. S. Moore, A. E. Bainbridge, and W. S. Broecker, The relationship between vertical eddy diffusion and buoyancy gradient in the deep sea. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **32**, 357 (1976).
- Y. -C. Chung, and K. -R. Kim, Excess ^{222}Rn and the benthic boundary layer in the western and southern Indian Ocean. *Earth*

- Planer. Sci. Lett., 49, 351 (1980).
- 25) T. Gamo and Y. Horibe, Excess ^{222}Rn profiles and their implications in the northwestern Pacific Ocean. Earth Planet. Sci. Lett., 71, 215 (1984).
- 26) Y. Nozaki, and Y. Horibe, Alpha-emitting thorium isotopes in northwest Pacific deep water. Earth Planet. Sci. Lett., 65, 39 (1993).
- 27) Y. Nozaki, Y. Horibe, and H. Tsubota, The water column distributions of thorium isotopes in the western North Pacific. Earth Planet. Sci. Lett., 54, 203 (1991).